

10

Int. Cl.:

C 07 c, 119/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

12 o, 25
12 o, 22

36

1
6
7

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 793 785

Aktenzeichen: P 17 93 785.8-42

Anmeldetag: 11. Dezember 1965

Offenlegungstag: 10. Oktober 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 14. Dezember 1964

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 418257

54

Bezeichnung: 4,4'-Methylen-bis (cyclohexylisocyanat) -isomeren-Gemisch

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: 1 595 187

71

Anmelder: E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Th., Dr.-Ing.;
Fues, J.F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Kreisler, A.v., Dipl.-Chem.;
Maselkowski-Keller, J.C., Dipl.-Chem.; Klöpsch, G., Dr.-Ing.;
Selting, G., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 5000 Köln

72

Als Erfinder benannt: Hoeschele, Günther Kurt, Wilmington, Del. (V.St.A.)

Benachrichtigung gemäß Art 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 16. 11. 1973
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

Vorlage nicht besser kopierfähig

T 1 793 785

J

1793785

PATENTANWÄLTE

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEK VON KREISLER
DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH DIPL.-ING. SELTING

KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

Köln, den 20. August 1973
AvK/IM

4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)-isomeren- Gemisch

Die Erfindung bezieht sich auf Gemische von 4,4'-Methyl n-bis(cyclohexylisocyanat)-Isomeren.

Es gilt seit langem als sehr erwünscht, gewisse technische Materialien, insbesondere Diisocyanate, in einer unter normalen Bedingungen der Temperatur und des Drucks flüssigen Form verfügbar zu haben, da es hierdurch möglich ist, die Materialien mit Hilfe von Pumpen zu handhaben, ohne daß es notwendig ist, beheizte Lagereinrichtungen und Pumpleitungen zu erstellen, die teuer und unzuverlässig sind und häufig zu einer Schädigung, z.B. Verfärbung, der erhitzten Materialien und/oder ihrer Reaktionsprodukte führen.

Diisocyanate sind allgemein bekannte technische Materialien, die im allgemeinen durch Phosgenierung des entsprechenden Diamins hergestellt und hauptsächlich für die Herstellung von Polyurethanderivaten durch Umsetzung der Isocyanatgruppen mit den Hydroxylgruppen eines Polyäthers oder Polyesters und/oder für die Herstellung von Polyharnstoffderivaten durch Umsetzung der Isocyanatgruppen mit Wasser oder Diaminen verwendet werden. 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) ist eine bekannte aliphatische feste Verbindung und kann durch übliche Phosgenierung von 4,4'-Methyl n-bis(cyclohexylamin), z.B. nach in dem Phosgenierungsverfahren der in der USA-Patentschrift 2 822 373 b beschriebenen Art, hergestellt werden. 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylamin) selbst kann in drei stereoisomeren Formen vorliegen, die als cis,cis-,

409841/0975

-2-

trans- und cis,trans-Isomere bezeichnet werden und ausführlich in den USA-Patentschriften 2 606 925, 2 494 563, 2 606 924, 3 153 088 und 3 155 724 beschrieben sind. Es handelt sich dabei um verschiedene Kombinationen dieser 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylamin)-Isomeren und Verfahren zur Herstellung von bestimmten Isomeren und deren Kombinationen.

Gegenstand der Erfindung ist ein als sogenanntes 20 % trans, trans-Isomeres bezeichnetes, aus 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)-Isomeren bestehendes Gemisch, das 15 - 17 Gew.-% des trans,trans-Isomeren, 4 Gew.-% des cis,cis-Isomeren und 76 Gew.-% des cis,trans-Isomeren enthält. Dieses als 20 % trans,trans-Isomeres bezeichnete 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)-Isomerengemisch kann durch übliche Phosgenierung der entsprechenden Diamine mit der Zusammensetzung 15 bis 17 % trans,trans-Isomere, 4 % cis,cis-Isomere und 76 % cis,trans-Isomere oder durch Mischen der reinen Isomeren in den angegebenen Mengenverhältnissen hergestellt werden.

Die neuen erfindungsgemäßen Materialien sind hauptsächlich als bequeme Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen vorgesehen. Natürlich können geringe Mengen von Nebenprodukten der Phosgenierung und Verunreinigungen in gewissen Fällen bei Verwendung für diese Zwecke in Kauf genommen werden, z.B. die Nebenprodukte und Verunreinigungen in rohen oder undestillierten Gemischen von 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)-Isomeren, die durch Phosgenierung erhalten werden, einschließlich eines Materials, wie 2,4'-Di-(isocyanat-cyclohexyl)-methan, das durch Phosgenierung der geringen Menge des entsprechenden Diamins gebildet wird, das in dem Diamingemisch vorhanden ist, das der Phosgenierung unterworfen ist.

In dem folgenden Beispiel beziehen sich die Mengenangaben auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

Beispiel

45 Teile eines aus Isomeren von 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylamin) bestehenden Gemisches, das etwa 15 bis 17 % des trans,trans-Isomeren, 4 % des cis,cis-Isomeren, 76 % des cis,trans-Isomeren und 4 % 2,4'-Di-(aminocyclohexyl)methan enthält, in etwa 423 Teilen o-Dichlorbenzol werden in ein gut bewegtes Reaktionsgefäß gegeben. Unter die Oberfläche der Flüssigkeit wird Chlorwasserstoff eingeführt, und zwar 2 Stunden in einer Menge von 7 Teilen/Stunde und eine weitere Stunde in einer Menge von 3 Teilen/Stunde, während die Temperatur bei 65 bis 80°C gehalten wird. Dann wird Phosgen in einer Menge von stündlich 8,5 Teilen eingeführt, während die Reaktionsmasse möglichst schnell auf 150°C erhitzt und zwei Stunden bei 150°C gehalten, dann auf 160°C erhitzt und 2,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten und abschließend auf 170°C erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten wird. Die erhaltene Masse wird durch langsame Einführung von Stickstoff auf 50°C oder darunter gekühlt. Ein Teil der Phosgenierungsmasse wird zur Entfernung des als Lösungsmittel verwendeten o-Dichlorbenzols unter vermindertem Druck destilliert, wobei flüssiges 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat) erhalten wird, das bezogen auf den Isocyanatgehalt, eine Reinheit von 99,5 % hat und bei etwa 166°C/0,7 mm Hg siedet. Wenn die Flüssigkeit längere Zeit bei etwa 24°C gehalten wird, sind keine Anzeichen einer Kristallisation festzustellen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Als 20 % trans,trans-Isomeres bezeichnetes 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)-Isomerengemisch, enthaltend 15 bis 17 Gew.-% des trans,trans-Isomeren, 4 Gew.-% des cis,cis-Isomeren und 76 Gew.-% des cis,trans-Isomeren.
2. Als 20 % trans,trans-Isomeres bezeichnetes 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat)-Isomerengemisch, hergestellt aus den entsprechenden Diaminen der Zusammensetzung 15 bis 17 % trans,trans-Isomere, 4 % cis,cis-Isomere und 76 % cis,trans-Isomere.

